

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 7 settembre 1902.

Chimica. — Azioni chimiche della luce. Nota IV del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Fino dalla nostra prima comunicazione ⁽¹⁾ intorno a questo argomento abbiamo accennato alla convenienza di completare le esperienze fatte con la luce solare intera collo studio dell'azione di singole radiazioni di diversa refrangibilità. Di queste osservazioni noi ci siamo sempre occupati ed accanto alle esperienze fatte colla luce intera, non abbiamo trascurato di eseguirne alcune con luce solare opportunamente filtrata, allo scopo di togliere o l'una o l'altra parte dello spettro.

In ricerche del genere di quelle che abbiamo fin qui descritte, è naturalmente inutile studiare l'azione di luce monoromatica; si tratta invece soprattutto di vedere quali parti dello spettro sono le più efficaci, e di avere però un mezzo comodo e pratico per togliere a volontà o le radiazioni più refrangibili o quelle meno refrangibili. Per raggiungere questo scopo si sono spesso impiegati dei vetri colorati, che noi però riteniamo poco convenienti. Noi ci siamo serviti invece di soluzioni di materie coloranti, che ci furono suggerite dal prof. Rigli a cui dobbiamo per questo molta gratitudine. Per eliminare la parte meno refrangibile dello spettro abbiamo impiegato una soluzione alcoolica di cloruro di cobalto della concentrazione di circa il 10 per cento; per assorbire completamente le radiazioni azzurre e violette basta una solu-

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. X, 1° sem., pagg. 92 e 228; vol XI, 2° sem., pag. 277.

zione alcoolica di fluoresceina satura a freddo; in questo modo però non si tolgono che parzialmente i raggi verdi, per limitare ancor maggiormente la parte non assorbita, conviene aggiungere alla soluzione di fluoresceina, una soluzione alcoolica alquanto concentrata di violetto di genziana: così si può, a volontà, ridurre lo spettro, fino a non lasciar passare che i raggi rossi.

Le esperienze vennero poi disposte nel seguente modo: la soluzione filtrante era contenuta in un cilindro a piede della capacità di circa un litro e del diametro interno di 46 mm.; nell'asse di questo si trovava collocato sopra un piccolo trepiede di ottone o di nickel, il tubo chiuso alla lampada contenente le sostanze da studiarsi; esso era sostenuto da un dischetto d'ottone forato nel mezzo, che per sfregamento teneva fermo il tubo nella posizione voluta. Il cilindro veniva quindi riempito con la soluzione e chiuso con un vetro smerigliato fissato con carta pergamena. Il diametro del tubo interno, a pareti sottili, era di 16 mm.; lo strato assorbente del liquido filtrante aveva perciò uno spessore di 15 mm. Prima di impiegarle, le soluzioni colorate vennero esaminate allo spettroscopio facendo passare, con uno specchio, la luce solare attraverso ad uno strato di liquido dello stesso spessore di 15 mm. La soluzione alcoolica di fluoresceina, satura a freddo, estingue, in queste condizioni, tutta la parte più refrangibile fino a circa la riga solare b , ossia più esattamente fino a $\lambda = 510$; aggiungendo a questa soluzione, la soluzione alcoolica di violetto di genziana, l'assorbimento venne portato fino a $\lambda = 620$, con lieve un bagliore intorno ad E. Questo liquido venne impiegato per studiare l'azione dei raggi rossi. Per i raggi violetti venne adoperata la suaccennata soluzione alcoolica di cloruro di cobalto al 10 per cento, che nelle medesime condizioni lascia passare tutta la parte più refrangibile da $\lambda = 480$ in poi; la parte meno refrangibile dello spettro non è però del tutto estinta: rimane una banda verde intorno a $\lambda = 560$ e poi, nell'estremo rosso, un'altra banda proprio intorno alla riga solare A, cioè a $\lambda = 770$. Questa limitatissima permeabilità per i raggi rossi estremi non presentava, come si vedrà, nessun inconveniente per le nostre ricerche.

Naturalmente non abbiamo ripetuto tutte le esperienze fin qui descritte per vedere quale sia il loro andamento sotto l'azione delle diverse radiazioni, questo sarebbe stato inutile; ci siamo limitati invece allo studio di alcune reazioni, scegliendo i casi più tipici, limitando l'azione della luce alla parte rossa o a quella violetta dello spettro. Il risultato è stato questo: tutte le reazioni di cui ci siamo occupati fin ora, vengono favorite dalle radiazioni più refrangibili; i raggi rossi non esercitano alcuna azione sensibile, oppure agiscono assai più debolmente. Questo risultato era prevedibile, ma l'esperienza doveva essere fatta per dimostrarlo; esso ha poi un'importanza, che è per noi considerevole, perchè prova come tutte le reazioni, anche quelle lente, da noi studiate siano realmente dovute ad una azione fotochimica e non già ad un'effetto della prolungata azione del calore solare.

Premesso questo, passiamo alla descrizione succinta delle singole esperienze.

Chinone ed etere.

I tubi, che rimasero esposti contemporaneamente dal 13, II al 24, II, rispettivamente alla luce filtrata rossa ed a quella violetta, contenevano ciascuno 1 gr. di chinone e 20 c. c. d'etere assoluto. Il risultato fu il seguente:

Luce rossa. La soluzione rimase perfettamente inalterata mantenendo il suo colore giallo e così pure i cristalli di chinone che non avevano potuto sciogliersi.

Luce azzurro-violetta. Già dopo 6 ore d'esposizione si vanno separando gli aghi lunghi, neri, di splendore metallico azzurrognolo di chinidrone, che alla fine dell'esperienza riempiono tutto il tubo.

Questo è uno dei casi in cui l'effetto diverso delle radiazioni rosse e di quelle violette riesce quanto mai evidente.

Chinone ed alcool.

I tubi esposti alla luce rossa e violetta contenevano 1 gr. di chinone e 20 c. c. d'alcool assoluto. L'esposizione durò dal 18, III al 15, IV. Siccome le soluzioni alcooliche di chinone imbruniscono lentamente anche all'oscuro ⁽¹⁾, senza però che si formino quantità apprezzabili di aldeide e di idrochinone, così era da prevedersi che il tubo esposto alle radiazioni rosse non si sarebbe mantenuto inalterato come nel caso precedente.

Difatti il contenuto dei tubi era in entrambi colorato in bruno, ma in quello esposto alle radiazioni violette il colore era più carico già dopo sei giorni d'esposizione. Esaminando i prodotti, si ebbe il seguente risultato:

Luce rossa. Saporando il liquido a bagno maria non si ebbe col distillato la reazione dell'aldeide col nitrato d'argento ammoniacale. Il residuo conteneva il chinone inalterato in grande quantità, ed assieme ad una materia nerastra, solamente tracce di idrochinone.

Luce azzurro-violetta. L'alcool distillato conteneva molta aldeide acetica; nel residuo si ritrovò assai poco chinone inalterato, molto idrochinone e chinidrone assieme ad una materia nera ed amorfa.

Anche la trasformazione del chinone in idrochinone per azione dell'alcool viene dunque agevolata quasi esclusivamente dalle radiazioni più refrangibili, sebbene quelle rosse non sieno del tutto inattive.

Chinone e glicerina.

Abbiamo scelto questo esempio per studiare il contegno di un alcool polivalente. Anche qui, come con l'alcool ordinario, si ha un lieve annerimento del liquido pure all'oscuro ed anche qui le radiazioni rosse esercitano

(1) Vedi la nostra chimica nella Gazzetta chimica, vol. 32, I, pag. 227.

una debole azione. I due tubi contenevano 10 gr. di chinone finamente polverizzato e 6 gr. di glicerina sciolta in 20 gr. d'acqua; il chinone da principio era in gran parte indisciolto. L'esposizione durò dal 21, III al 6, IV.

Luce rossa. Il liquido apparisce alquanto imbrunito, ma in fondo al tubo quasi tutto il chinone si ritrova inalterato.

Luce azzurro-violetta. La soluzione è intensamente colorata in bruno, il chinone in parte scomparso e trasformato in una massa nerastra.

L'azione della luce violetta sarebbe stata anco più efficace, se il chinone si fosse trovato in maggior contatto col liquido; invece per la posizione verticale del tubo, il chinone se ne stava al fondo e la reazione rimase limitata alla parte superiore.

Benzofenone ed alcool.

Oechsner de Coninck e Devrien ⁽¹⁾ che quasi contemporaneamente a noi studiarono l'azione della luce su questa coppia di sostanze, ma che non riconobbero la natura del prodotto che si produce, hanno fatto pure un'esperienza per dimostrare che l'effetto chimico era dovuto alle radiazioni più refrangibili. Noi abbiamo voluto accertare nuovamente il fatto, perchè il benzofenone ha rispetto all'alcool un contegno tipico, che è poi comune ad un'intera classe di sostanze.

Abbiamo esposto alla luce filtrata due tubi contenenti ciascuno 4 gr. di benzofenone sciolti in 20 cc. d'alcool assoluto dal 21, III al 6, IV. Il diverso effetto delle radiazioni rosse e violette è evidentissimo.

Luce rossa. La soluzione si mantiene priva di colore e contiene il benzofenone inalterato.

Luce azzurro-violetta. Il liquido apparisce colorato debolmente in giallo e contiene in notevole quantità i cristalli assai bene sviluppati di benzopinacone.

Benzile ed alcool.

È noto per le osservazioni di Klinger ⁽²⁾ e le nostre, che il benzile in soluzione eterea ed alcoolica si trasforma facilmente prima nel cosiddetto benzilbenzoino, per subire in seguito una più profonda e complessa metamorfosi, sulla quale ritorneremo fra breve. Noi ci siamo limitati a studiare l'influenza delle diverse radiazioni sull'andamento della prima fase del processo.

Abbiamo esposto alla luce filtrata due tubi contenenti ciascuno 25 cc. di soluzione alcoolica di benzile satura a freddo, dal 26, II al 12, III.

Luce rossa. La soluzione si è mantenuta limpida acquistando una lieve colorazione verdastra.

(1) Compt. rend., 130, 1768 e questi Rendiconti, X, 1, pag. 98 (1961).

(2) Berichte, XIX, pag. 1864 e questi Rendiconti, X, 1, pag. 101 (1901).

Luce azzurro-violetta. La soluzione ha preso un intenso colore giallo-rossastro ed al fondo del tubo si sono depositati, in quantità non molto rilevante, i mammelloncini bianchi di benzilbenzoino.

Vanillina in alcool.

L'aldeide vanillica si trasforma alla luce solare lentamente in deidrovanillina; anche questa curiosa reazione è una vera azione fotochimica, che è determinata solamente dalle radiazioni più refrangibili.

Abbiamo esposto alla luce filtrata una soluzione di 3 gr. di vanillina in 10 cc. d'alcool dal 7, IV al 21, IV.

Luce rossa. La soluzione rimane del tutto scolorata e limpida.

Luce azzurro-violetta. Il liquido prende un colore giallo pallido e le pareti del tubo, segnatamente dal lato esposto alla luce, sono ricoperte di piccoli aggetti di deidrovanillina.

o-Nitrobenzaldeide in benzolo.

L'elegante trasformazione dell'aldeide o-nitrobenzoica in acido o-nitrosobenzoico viene anch'essa determinata segnatamente dalle radiazioni più refrangibili. L'esperienza riesce quanto mai evidente ed istruttiva anche per la sua breve durata. Noi abbiamo esposto alla luce colorata una soluzione di 0,5 gr. di o-nitrobenzaldeide in 20 cc. di benzolo, in una giornata di febbraio per 5 ore.

Luce rossa. Nessun effetto.

Luce azzurro-violetta. Il contenuto del tubo è pieno di minuti cristalli d'acido o-nitrosobenzoico.

In questo caso abbiamo voluto vedere anche l'effetto dei raggi gialli e verdi, impiegando come filtro la soluzione alcoolica satura di fluoresceina, che, come s'è detto più sopra, lascia passare tutta la parte meno refrangibile dello spettro fino circa alla riga solare *b* ($\lambda = 510$). Dopo 8 giorni d'esposizione si nota un lievissimo effetto, perchè sulle pareti del tubo si possono scoprire dei piccolissimi cristallini d'acido o-nitrosobenzoico. Il tubo esposto per lo stesso periodo di tempo alla luce rossa ($\lambda = 620$) rimase inalterato.

o-Nitrobenzaldeide ed alcool.

È noto che questa coppia di sostanze si trasforma alla luce in modo che oltre all'acido o-nitrosobenzoico si produce pure l'etere corrispondente.

I tubi esposti dal 21, III, al 6, IV, contenevano ciascuno 3 gr. dell'o-nitroaldeide in 30 cc. d'alcool. L'effetto fu anche qui il consueto.

Luce rossa. La soluzione si mantenne inalterata.

Luce azzurro-violetta. Il liquido diviene giallo-bruno ed è soprassaturo, perchè agitando il tubo incominciano a deporsi in buona copia i cristalli dell'etere o-nitrosobenzoico.

Acido o-nitrosobenzoico in paraldeide.

Questa esperienza aveva un interesse speciale; l'acido o-nitrosobenzoico in presenza di paraldeide, dà alla luce solare, in piccola quantità, un composto della formola $C_9H_7O_3N$, di costituzione non ancora accertata ⁽¹⁾, che si forma molto più abbondantemente per riscaldamento. Era però interessante ricercare se questa trasformazione fosse anche essa determinata dalle radiazioni violette anzi che dalle rosse. Così è di fatto, ciò che del resto non deve recare meraviglia, perchè ognuno sa che la combinazione del cloro coll'idrogeno viene determinata tanto da un innalzamento di temperatura che dalle radiazioni violette, mentre quelle meno refrangibili sono inattive.

Noi abbiamo esposto alle radiazioni rosse e violette due tubi contenenti ciascuno 2,4 gr. di acido o-nitrosobenzoico, finamente polverizzato, sospeso in 24 gr. di paraldeide per circa un mese, cioè dall' 8, IV al 5, V.

Luce rossa. Nessun effetto, il liquido soprastante ai cristalli si mantenne scolorato.

Luce azzurro-violetta. La soluzione acquista un colore giallo-bruno. Separata dall'acido nitrosobenzoico, dette, per svaporamento della paraldeide, un residuo bruno ed oleoso, che, umettato con alcool metilico, dopo qualche tempo cristallizzò nelle forme caratteristiche del composto $C_9H_7O_3N$. La quantità di sostanza formatasi era però così esigua da non permettere una ulteriore purificazione.

o-Nitrobenzaldeide in acido solforico.

Qualche anno fa R. I. Friswell ⁽²⁾ osservò che una soluzione solforica di nitrobenzolo annerisce alla luce, senza indicare la natura chimica della trasformazione compiutasi. Noi abbiamo ripetutamente potuto confermare questa osservazione, ma neppure noi siamo riusciti a riconoscere quale sia la sostanza nera che si produce.

L'aldeide o-nitrobenzoica si comporta come il nitrobenzolo, anzi con essa la colorazione nera apparisce più intensa. Versando il prodotto nell'acqua si ottiene una materia carboniosa, che non abbiamo studiato più oltre.

(1) Berichte, vol. 35, pag. 1080.

(2) Centralblatt, 1897, II, 547.

Anche questo annerimento viene determinato soltanto dalle radiazioni più refrangibili. Esponendo alla luce filtrata una soluzione di 0,5 gr. di o-nitrobenzaldeide in 10 cc. d'acido solforico concentrato (l'esposizione durò dal 7 al 21 aprile); soltanto il tubo esposto alla luce azzurro-violetta venne modificato, avendo il liquido assunto un intenso colore nero verdastro. La soluzione esposta alla luce rossa rimase completamente inalterata.

Chimica. — *Contributo allo studio dell'iridio e dei suoi composti.* Nota di A. MIOLATI e di C. GIALDINI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Lo studio dei nitriti complessi formati dai metalli del gruppo del platino è importante sotto diversi aspetti. Dopo le interessanti ricerche del Joly e del Leidié ⁽¹⁾ e quelle più recenti del Leidié solo ⁽²⁾ intorno alla separazione dei metalli contenuti nei minerali platiniferi, per mezzo appunto dei nitriti complessi, tali combinazioni hanno acquistata una peculiare importanza tanto dal punto di vista analitico quanto dall'industriale. È perciò di grande utilità lo studiare accuratamente e con maggior estensione, di quello che non fecero gli antichi sperimentatori, questi nitriti complessi e le relazioni che li uniscono alle altre combinazioni dei corrispondenti metalli ed in modo particolare alle più importanti fra esse, vale a dire ai sali alogeno-complessi. Interessa perciò ricercare se le relazioni che permettono di passare dai nitriti ai sali alogeno-complessi, siano reazioni progressive e se diano luogo alla formazione di un'intera serie di composti intermedi contenenti l'alogeno ed il residuo nitroso.

Ed ecco che i nitriti complessi si mostrano interessanti anche da un altro lato, dal teorico, quali membri di diverse serie di composti analoghi. E qui basta ricordare i pregevoli lavori di M. Vèzes intorno alle combinazioni azotate del platino ⁽³⁾ nei quali sono descritti numerosi composti, che collegano per graduale modificazione il platonitrito potassico $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{K}_2$ cogli alogenoplatinati $\text{PtCl}_4 \cdot \text{K}_2$, $\text{PtBr}_4 \cdot \text{K}_2$, $\text{PtJ}_4 \cdot \text{K}_2$ e cogli alogenoplatinati.

Non è necessario poi d'insistere sull'importanza che queste serie di composti possono acquistare specialmente per la chimica cristallografica, quando si ponga mente alle belle ricerche del Groth intorno ai corpi morfotropici.

Lo studio accurato dei nitriti complessi può recare eziandio notevole aiuto allo studio della questione delle forme di combinazione e dei tipi salini dei metalli platiniferi. Infatti, mentre che pel palladio e pel platino si

(1) Comptes rend. 112, 1259.

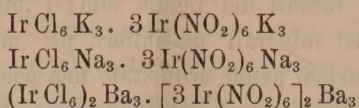
(2) Comptes rend. 131, 888.

(3) Ann. de chim. et phys. (6) 29, 145 (1893).

conoscono molti nitriti, tanto della serie bivalente, quanto di quella tetra-valente $[\text{Me}(\text{NO}_2)_n \text{Al}_{4-n}] \text{K}_2$ e $[\text{Me}(\text{NO}_2)_n \text{Al}_{6-n}] \text{K}_2$, pel rutenio invece si conosce soltanto il sesquiritenito potassico $\text{Ru}(\text{NO}_2)_5 \text{K}_2$, che è di tipo differente da quello del rodio $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6 \text{K}_3$ e dell'iridio $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6 \text{K}_3$.

Sebbene questi tre ultimi metalli, possano assumere stati d'ossidazione differenti, possano essere cioè bi-, tri-, o tetravalenti, pure i pochi nitriti complessi che si conoscono sono tutti derivati dalla forma trivalente, sebbene vi sia pel rutenio, differenza nel tipo di sale doppio.

Le scarse notizie intorno ai nitriti complessi dell'iridio, che si avevano fino a poco tempo fa, le dovevamo al Lang ed al Gibbs, i cui lavori però contengono molti punti oscuri e molti dati indeterminati. Essi hanno dapprima descritto composti assai complessi che ritennero quali combinazioni di nitriti doppî con una certa proporzione dei corrispondenti sesquicloruri doppî d'iridio. Le combinazioni descritte sono le seguenti:

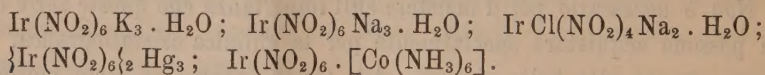


ed è detto che si ottengono con un metodo generale, facendo cioè reagire una soluzione di un nitrito sulla soluzione calda del cloroiridato corrispondente.

Sono polveri biancastre, cristalline, quasi insolubili nell'acqua fredda e pochissimo nell'acqua bollente, specialmente poi in presenza di nitriti alcalini.

Ma da quanto noi abbiamo potuto verificare nelle nostre esperienze, le formole loro attribuite non sono da ritenersi esatte.

In una corrispondenza datata da Cambridge il 10 febbraio 1871 ⁽¹⁾, il Wolcott Gibbs ha fatto conoscere le formole e le principali proprietà di una serie di nitriti doppî d'iridio. La sua comunicazione però è di poche linee e i dati scarsissimi non furono più da lui completati da allora in poi. Le combinazioni citate sono le seguenti:



Il Gibbs dice di averle ottenute facendo reagire su di una soluzione di sesquicloruro d'iridio idrato o di un clorosesequiritidito, il nitrito corrispondente alla combinazione cercata, ma non dice esattamente le modalità della reazione, nè quali siano i fenomeni secondarî che si osservano.

(1) Berichte deutsch. chem. Gesell. 4, 280.

Dal fin qui detto è chiaro che le nostre cognizioni sui nitriti complessi dell'iridio erano poche, poco determinate e poco attendibili.

All'inizio delle nostre ricerche tentammo di preparare i nitriti complessi già ottenuti dal Gibbs e dal Lang per conoscerli *de visu*, controllarne e darne esattamente la composizione e descriverne le proprietà. Ma per quanto sembrasse facile questo compito, pure non ci fu possibile di venirne a capo in modo soddisfacente, tanto che ci è sembrato più opportuno di abbandonare completamente la via battuta dagli altri e di seguirne una propria.

Prima di passare però alla relazione delle nostre esperienze ⁽¹⁾, dobbiamo ricordare che in uno degli ultimi numeri dei *Comptes rendus* ⁽²⁾ è apparsa una nota del Leidié, sui nitriti doppî d'iridio; nota, che ci induce per l'appunto a pubblicare quella parte delle nostre ricerche, che può ritenersi ultimata.

Il Leidié ha, come abbiamo fatto anche noi, ripetute le esperienze del Gibbs, sull'azione dei nitriti alcalini sui cloruri doppî dell'iridio, ed è giunto anch'esso ai nostri medesimi risultati. Facendo agire il nitrito potassico tanto sul cloroiridiato, quanto sul clorosesquiiridito, non si ottiene il composto $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$, ma bensì una polvere minutissima cristallina che non ha però sempre il medesimo colore, ma che talvolta è gialliccia, tal altra carnicina o di un leggerissimo grigio azzurrognolo o perfettamente bianca. È solubile nell'acido cloridrico diluito, dando una soluzione incolora, che acquista però per prolungata ebullizione un colore rosso-bruno e contiene allora cloroiridiato. È anche solubile in una grandissima quantità di acqua bollente dalla quale si deposita bianca. Questa sostanza, dalle proprietà che mostra, sembrerebbe essere identica a quella ottenuta dal Lang e dianzi citata. Lo studio che il Leidié ne ha fatto, lo conduce a ritenere che essa sia una specie di lacca, poichè, secondo questo autore, riprendendola parecchie volte di seguito coll'acqua bollente, perderebbe ogni volta una certà quantità di cloruro potassico. Il Leidié non ha ottenuto mai campioni contenenti meno del cinque per cento di cloruro potassico.

Le analisi da noi fatte su diversi campioni di questa sostanza e provenienti da diverse preparazioni, ci hanno condotto invece a numeri, che non confermano la formola data dal Lang: $\text{Ir}_4(\text{NO}_2)_{18}\text{Cl}_6\text{K}_{12}$, ma che sono tra loro abbastanza concordanti e che si avvicinano molto alla formola $\text{IrCl}_3(\text{NO}_2)_3\text{K}_3$.

Data la discordanza tra le nostre osservazioni e quelle del Leidié, crediamo opportuno di non dare ora i risultati numerici delle nostre esperienze,

(1) Le ricerche più sotto riferite, nonchè altre non ancora completate, formavano argomento della tesi di laurea, presentata da uno di noi nel dicembre 1901 alla Facoltà di scienze dell'Università di Roma.

(2) 30 juin 1902, 134, pag. 1582.

ma di vedere se le nostre ulteriori ricerche confermeranno o meno la formula suddetta.

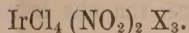
Nella Nota del Leidié è detto anche, che le acque madri, della sostanza sopra accennata, contengono cloronitriti complessi, dei quali ne venne ottenuto uno avente la formula $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot 6\text{KCl}$ corrispondente a $2\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{K}_3$. Ora noi avevamo già preparato questo composto, direttamente e per altra via, e ne avevamo già fatto uno studio dettagliato, che qui sotto riferiamo.

Prima però di farlo ci siano permesse due parole sul materiale usato. La maggior parte dell'iridio adoperato fu acquistato dalla nota ditta *C. W. Heraeus* di Hanau, che guarentiva per il prodotto almeno un titolo del 99,8 per cento. Infatti l'iridio fornito trattato con acqua regia non veniva quasi intaccato, anche se riscaldato a bagno d'acqua.

Un'altra porzione d'iridio, fu da noi ottenuto da residui, che contenevano principalmente platino, seguendo il metodo classico del Saint-Claire Deville e di Debray.

Azione dell'anidride nitrosa sul cloroiridiato ammonico.

Sali dell'acido dinitritotetracloro sesquiiridoso.



Se in una sospensione di cloroiridiato ammonico, si fa passare a caldo una corrente di anidride nitrosa, il cloroiridiato si scioglie in breve tempo completamente formando una soluzione rosso-scura.

Continuando l'azione dell'anidride nitrosa e mantenendo la soluzione quasi alla temperatura d'ebullizione, si osserva un continuo sviluppo di bollicine gassose, mentre che la soluzione si fa sempre più chiara. L'azione è finita quando il liquido ha assunto un color giallo d'oro. Si concentra a bagno maria a dolce calore e si aggiunge al liquido concentrato una soluzione di cloruro potassico, presso a poco nel rapporto di tre molecole di cloruro per una di cloroiridiato ammonico impiegato.

Dalla soluzione concentrata si separano cristalli giallo-oro, che, tolti dalle acque madri, si fanno ricristallizzare da pochissima acqua onde separarli da piccolissime quantità di una polvere cristallina rossa che è ad essi commista ed è molto più difficilmente solubile nell'acqua.

Sulla natura di questa polvere rossa non possiamo ancora dire nulla di preciso; probabilmente è un prodotto intermedio perchè si ottiene in maggior quantità quando l'azione dell'anidride nitrosa non fu sufficientemente prolungata.

I cristalli gialli sono solubilissimi nell'acqua. La soluzione posta a bollire con nitrito potassico dà il composto bianco polverulento quasi insolubile di cui sopra abbiamo parlato, $[\text{IrCl}_3(\text{NO}_2)_3\text{K}_3]$ (?) mentre che con acido cloridrico dà cloroiridiato.

L'analisi fu fatta nel modo seguente: per la determinazione dell'iridio e del potassio la sostanza pesata era posta in una capsula di porcellana e ripetutamente evaporata a bagno maria con acido cloridrico fino ad ottenere il cloroiridiato. Il residuo era quindi portato in un crogiuolo di platino e calcinato in corrente d'idrogeno fino a peso costante. Si aveva così il peso dell'iridio e del potassio allo stato di cloruro. Si può raggiungere lo stesso scopo riscaldando la sostanza da analizzare con cloruro ammonico, aggiunto in piccole quantità ed a parecchie riprese. Avuto il residuo, si esportava il cloruro alcalino per lisciviazione ripetuta e l'iridio che rimaneva era di nuovo calcinato in corrente d'idrogeno e pesato. La calcinazione dell'iridio in corrente d'idrogeno è assolutamente necessaria, poichè calcinandolo all'aria aumenta del 4 al 5 per cento in peso. Come controllo, dopo di aver fatta la lisciviazione del residuo d'iridio e di cloruro potassico, fu talvolta determinato il cloro unito al potassio.

Per la determinazione del cloro nel sale primitivo si disgregò con carbonato sodico-potassico, determinando poi il cloro nel residuo della calcinazione come d'ordinario.

Per la determinazione del gruppo NO_2 la sostanza, mescolata con polvere di rame e polvere d'alluminio, fu posta in una navicella di porcellana e questa messa in un tubo ordinario da combustione che conteneva per un breve tratto ossido di rame e numerose spirali di rame ridotto.

Sciacciata dal tubo l'aria per mezzo dell'anidride carbonica, svolta dal carbonato di manganese, si precedette alla decomposizione della sostanza come nelle ordinarie determinazioni d'azoto nelle sostanze organiche.

I risultati analitici ottenuti pel sale di potassio sono i seguenti:

- 0,3809 gr. di sostanza diedero 0,1343 gr. d'iridio.
 0,2149 gr. di sostanza calcinati debolmente fino a peso costante, avendo cura d'aggiungere di tanto in tanto un po' di cloruro ammonico, diedero 0,0764 gr. d'iridio e 0,0879 gr. di cloruro potassico, il cui peso fu controllato per mezzo della determinazione del cloro contenuto.
 0,4192 gr. di sostanza decomposti con carbonato sodico-potassico diedero poi, con gli opportuni trattamenti, 0,4397 gr. di cloruro d'argento.
 0,5180 gr. di sostanza trattati come sopra diedero 0,5492 gr. di cloruro d'argento.
 0,3622 gr. di sostanza diedero 17,1 cc. di azoto misurati a 758 mm. ed a 26° e corrispondenti a 0,06234 gr. di NO_2 .

Esprimendo questi risultati in centesimi si ha:

	trovato					calcolato per $\text{Ir Cl}_4 (\text{NO}_2)_2 \text{K}_3$
	I	II	III	IV	V	
Ir	35,26	35,55	—	—	—	35,46
K	—	21,47	—	—	—	21,58
Cl	—	—	25,92	26,21	—	26,05
NO_2	—	—	—	—	17,2	16,92

Sale di Cesio $\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{Cs}_3$.

Si ottiene questo sale per doppia decomposizione tra il sale di potassio e il cloruro di cesio. Mescolando le soluzioni concentrate e fredde dei due detti corpi, si forma una polvere cristallina giallo-chiara, pochissimo solubile nell'acqua fredda colla quale fu lavata.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

0,1568 gr. di sostanza calcinati con precauzione in presenza di cloruro ammonico, quindi calcinati in corrente d'idrogeno e asportato in seguito per lisciviazione il cloruro di cesio, calcinato nuovamente in corrente d'idrogeno, diedero 0,1327 gr. di residuo costituito da cloruro di cesio e iridio, quest'ultimo era 0,0367 gr. d'iridio.

Ossia su 100 parti:

	trovato	calcolato
$\text{Ir} + 3\text{CsCl}$	84,57	84,56
Ir	23,41	23,37

Sale d'argento $\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{Ag}_3$.

Il sale potassico sciolto in pochissima acqua, fu trattato con una soluzione di nitrato d'argento.

Il precipitato che si ottiene è quasi bianco con una leggera tinta giallognola, è del tutto, o quasi, insolubile nell'acqua e pare che anche coll'acido nitrico diluito non si alteri.

L'analisi di questo sale fu fatta calcinando una quantità pesata di esso in una corrente d'idrogeno puro, in modo da far gorgogliare i gas che si svolgevano in una soluzione d'idrato potassico esente di cloro. Nel liquido contenuto nei tubi ad U uniti alla canna di vetro in cui si fece l'operazione fu determinato il cloro; il residuo rimasto nella navicella dopo essere stato pesato fu fatto bollire con acido nitrico diluito per sciogliere tutto l'argento metallico. L'iridio rimasto fu pesato previa calcinazione in corrente d'idrogeno.

0,4170 gr. di sostanza diedero 0,3174 gr. di cloruro di argento corrispondenti a 0,07848 gr. di cloro e 0,2878 gr. di residuo che conteneva 0,1069 gr. d'iridio e 0,1803 gr. d'argento.

Ossia in cento parti:

	trovato	calcolato
Cl	18,82	18,89
Ir	25,63	25,72
Ag	43,24	43,13

Sale di Tallio $\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{Tl}_3$.

Anche questo sale si ottiene per doppia decomposizione tra il sale di potassio e l'acetato o nitrato talloso.

Il sale talloso formatosi precipita essendo insolubile nell'acqua e si presenta sotto forma di una polvere giallo-chiara.

Per separare l'iridio dal tallio, abbiamo adoperato il metodo usato ripetutamente da uno di noi per la separazione del platino dal tallio. Si scaldò cioè la sostanza, posta in una navicella di porcellana e questa in una canna di vetro infusibile, prima in una corrente di solo acido cloridrico secco e poi in una corrente d'idrogeno e acido cloridrico, finalmente in una corrente di solo idrogeno. Il cloruro talloso è in queste condizioni facilmente volatile e si raccoglie nei tubi ad U uniti alla canna nella quale trovasi la navicella. Dai tubi ad U, nonchè dall'estremità della canna, si toglie il cloruro talloso in parte meccanicamente, in parte con acqua regia; portato che sia tutto il tallio in un vaso da precipitare, si tratta dapprima con bisolfito sodico, si neutralizza poi con ammoniaca e si precipita con ioduro potassico. Il precipitato si filtra su di un crogiuolo di Gooch, si lava prima con acqua contenente ioduro potassico, poi con acqua alcoolica-ammoniacale, e seccato a 100°, si pesa. Nella navicella rimane l'iridio metallico che è bianco argentino, se l'operazione è stata ben condotta.

I risultati analitici ottenuti furono i seguenti:

0,3741 gr. di sostanza trattati come sopra dettero 0,0709 gr. d'iridio e 0,3548 gr. di ioduro talloso.

0,2291 gr. di sostanza scaldati in crogiuolo di porcellana, prima ripetutamente con cloruro ammonico onde scacciare il tallio (fintanto che la fiamma Bunsen non venne più colorata in verde), poi in corrente d'idrogeno, dettero 0,0420 gr. di residuo.

0,9641 gr. di sostanza calcinati con carbonato sodico-potassico, dettero 0,5384 gr. di cloruro d'argento corrispondenti a 0,13313 gr. di cloro.

Riferendo questi risultati a 100 parti di sostanza si ha:

	trovato			calcolato
	I	II	III	
Ir	18,95	18,34	—	18,57
Tl	58,47	—	—	58,93
Cl	—	—	13,81	13,64

Sale di mercurio $\{Ir Cl_4 (NO_2)_2\}_2 Hg_3$.

Trattando il sale di potassio con una soluzione di nitrato mercurico il meno acida che sia possibile, si ottiene un lievissimo precipitato. Questo aumenta però se si neutralizza quasi del tutto, ma con grande precauzione, l'acidità della soluzione con qualche goccia di carbonato potassico sciolto in acqua. Il precipitato che si ottiene è di un bel giallo chiaro ed è completamente o quasi, insolubile nell'acqua colla quale viene lavato.

Fu fatta una determinazione d'iridio calcinando la sostanza prima all'aria, poi, come al solito, in corrente d'idrogeno.

I risultati analitici sono i seguenti:

0,1624 gr. di sostanza dettero 0,0434 gr. d'iridio. Ora riferendoci a cento parti di sostanza si ha:

trovato	calcolato
Ir 26,72	26,5

Sale di piombo $\{Ir Cl_4 (NO_2)_2\}_2 Pb_3 + 2 Pb (OH)_2$.

Il sale potassico $Ir Cl_4 (NO_2)_2 K_3$ trattato con acetato di piombo leggermente acido per acido acetico non dà a freddo alcun precipitato, soltanto il liquido dopo un certo tempo si intorbida. Se si riscalda però la mescolanza delle due soluzioni a bagno maria per qualche tempo si ottiene un precipitato pesante giallo-arancio. Questo precipitato venne lavato ripetutamente con acqua leggermente acidulata con acido acetico, poi con acqua alcoolica.

Dal modo seguito per la preparazione si può arguire che questo composto sia un sale basico, ciò che sarebbe confermato dalla seguente determinazione:

0,2504 gr. di sostanza furono evaporati ripetutamente con acido solforico in capsula di platino a moderato calore e si ebbe 0,2432 gr. di residuo. Questo fu trattato molte volte a caldo con acetato ammonico in soluzione concentrata allo scopo di asportare il solfato di piombo formatosi. Dopo completa estrazione, il residuo venne calcinato in corrente d'idrogeno e si ottenne 0,0492 gr. d'iridio.

Referendo i risultati a 100 parti di sostanza si ha:

trovato		calcolato per
		$\{IrCl_4(NO_2)_2\}_2 Pb_3 + 2Pb(OH)_2$
Ir + Pb SO ₄	97,12 p. Ct.	97,19
Ir	19,64	19,75

Sebbene i risultati analitici s'accordino molto bene colla formula qui sopra scritta, pure noi diamo questa con qualche riserva non essendo a nostro credere sufficiente una sola determinazione per istabilire la formola di un composto.

Le ricerche sopra riferite hanno dimostrato in modo sicuro l'esistenza di un acido complesso avente per formula $IrCl_4(NO_2)_2H_3$. Tale acido è stato ottenuto secondo una reazione affatto nuova; ora è possibile che questa reazione, estesa ai sali complessi di altri metalli del gruppo platino, possa portarci a qualche altro risultato interessante.

Batteriologia. — *Sui bacteri dei dotti galattofori delle vacche* ⁽¹⁾. Nota del dott. COSTANTINO GORINI, presentata dal Socio L. CREMONA.

È cosa oramai accertata, per opera specialmente delle ricerche di Ward ⁽²⁾, che nei dotti galattofori delle vacche si contengono dei bacteri, per cui il latte, il quale quando è secreto da ghiandole mammarie sane è sterile, si contamina, ancor prima di uscire dalle mammelle, nell'attraversare i canaletti che lo guidano dalle ghiandole agli sbocchi dei capezzoli. Quei bacteri derivano evidentemente da germi che stanno nei pressi di questi sbocchi e che gradatamente si propagano lungo quei canaletti, trovando nella temperatura del corpo dell'animale una condizione opportuna per moltiplicarsi rapidamente fra una mungitura e l'altra. Questi bacteri naturalmente vengono poi trascinati col latte fuoruscite e segnatamente coi primi zampilli (de Freudenreich) ⁽³⁾.

Ciò posto, sorge la questione di conoscere il grado e la natura di una tale contaminazione evidentemente *inevitabile*, per l'influenza che essa può esercitare sulla conservazione del latte e sulla sua attitudine alla fabbricazione del burro e del formaggio.

Degli sperimentatori che si occuparono fin qui dell'argomento, alcuni [Ward ⁽⁴⁾, Dinwiddie ⁽⁵⁾, Bolley ⁽⁶⁾, Burr ⁽⁷⁾] vennero alla conclusione che la flora microbica dei dotti galattofori debbasi considerare pressochè indifferente per le alterazioni del latte; altri [Moore ⁽⁸⁾, Esten ⁽⁹⁾] vi constatarono

(1) Queste ricerche furono eseguite in parte nel Laboratorio di batteriologia dell'Istituto Federale Agrario di Berna (Svizzera), in parte nel Laboratorio di batteriologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Archibald R. Ward, *The persistence of bacteria in the milk ducts of the cow's udder* (Journal of applied microscopy, v. I, n. 12). — *The invasion of the udder by bacteria* (Bulletin 178 of the Cornell University Agricultural Experiment Station. January 1900).

(3) Ed. de Freudenreich, *Die Bakteriologie in der Milchwirthschaft*, Jena, 2ª ediz., *passim*.

(4) Archibald R. Ward, *The persistence of bacteria in the milk ducts of the cow's udder* (Journal of applied microscopy, v. I, n. 12). — *The invasion of the udder by bacteria* (Bulletin 178 of the Cornell University Agricultural Experiment Station. January 1900).

(5) R. R. Dinwiddie, *Arkansas Agricultural Experiment Station*. Bulletin n. 45, p. 56.

(6) H. L. Bolley und Hall, *Ueber die Konstanz von Bacterienarten in normaler Rohmilch* (Centralblatt f. Bakteriologie etc. II Abt., p. 1895, Band I, p. 788 e 795).

(7) Rollin H. Burr, *The source of the acid organisms of milk and cream* (Centralblatt f. Bakteriologie II Abt. p. 1902, Band VIII, p. 236).

(8) V. A. Moore, *Preliminary Investigations concerning the number and nature of bacteria in freshly drawn milk* (12° and 13° Annual Report of the Bureau of animal industry, U. S. Dep't of Agr. p. 261).

(9) W. M. Esten, *Bacillus acidi lactici and other acid organisms found in American dairies* (9° Annual Report of the Storrs Agricultural Experiment Station, p. 49).

invece dei veri fermenti lattici capaci di acidificare rapidamente il latte e quindi di grande importanza per la lavorazione del latte.

Durante la mia dimora presso il laboratorio di batteriologia della stazione federale agraria di Berna nell'autunno del 1901, l'egregio direttore di quell'Istituto dott. de Freudenreich (a cui porgo i più sentiti ringraziamenti) mi propose di esaminare la flora microbica dei dotti galattofori delle mungane della vaccheria annessa alla stazione stessa. Io accettai volentieri l'incarico e stimai anzi opportuno di estendere le ricerche anche ad altre due stalle situate in vicinanza dell'Istituto, per vedere se le diverse condizioni di ambiente, di pulizia ecc. avessero influenza sulla suddetta flora.

Le vacche esaminate furono in tutto 22, di cui 14 appartenenti all'Istituto, 6 ad una stalla esterna e 2 ad un'altra stalla esterna.

Di 14 vacche (10 dell'Istituto e 2 di ciascuna vaccheria esterna) analizzai separatamente il latte di ciascun capezzolo per rilevare le eventuali differenze nel contenuto microbico dei diversi capezzoli di ciascuna mammella; delle altre 8 vacche analizzai il latte misto di due capezzoli appartenenti alle due diverse metà della mammella.

Per avere un'idea il più possibilmente completa sui batteri capaci di vegetare entro i dotti galattofori, stimai necessario raccogliere nel modo più asettico possibile le *prmissime* stille di latte di ciascuna mungitura.

A tal uopo dovetti rinunciare a qualunque ripulitura delle mammelle e dei capezzoli, perchè osservai che, se la si faceva ammodo, durante le operazioni di lavatura e di asciugatura fuorusciva sempre qualche po' di latte, per la qual cosa veniva a fallire lo scopo di sottoporre ad esame il primo latte contenuto nei dotti galattofori. Laonde, dopo alcuni tentativi, adottai il metodo seguente che possiamo chiamare di *spremitura a secco*.

Prima dell'ordinaria mungitura, e cioè prima che si masturbassero e si inumidissero, come di solito, i capezzoli, facevo esercitare dal mungivacche, a mani pulite e asciutte, una leggiera compressione sulla base del capezzolo, in modo da evitare qualunque sfregamento e qualunque contatto colle adiacenze dello sbocco del capezzolo, e da spremere fuori rapidamente e in un sol getto qualche centimetro cubico di latte, che veniva subito raccolto in una provetta sterilizzata munita del suo tappo di ovatta. I campioni venivano, entro 5-10 minuti al più, sottoposti a cultura in laboratorio.

Con ogni campione allestii quattro culture a piatto, e cioè: due piatte in gelatina semplice, di cui una con una goccia di latte e una con due gocce d'una diluzione di latte (una goccia di latte in 5 cc. di acqua potabile sterilizzata); e due piatte in gelatina al siero di latte allestite come le precedenti.

Le culture erano tenute in osservazione a circa 20° C. per 8 giorni almeno; bene spesso per 15 e talora fino a 21 giorni, quanto era necessario per accertare vuoi che lo sviluppo di nuove colonie era completamente cessato, vuoi che certe colonie erano assolutamente non fondenti ecc.

Riserbandomi di riferire altrove circa le singole esperienze, ecco per ora in riassunto i principali risultati.

A. Risultati.

1. Nessuna delle 14 mammelle di cui furono esaminati isolatamente tutti e quattro i capezzoli fu riscontrata completamente amicrobica; solamente due capezzoli appartenenti a due diverse mammelle risultarono sterili alle culture.

Una sola delle 8 mammelle, di cui furono esaminati complessivamente due soli capezzoli, risultò amicrobica.

2. Il contenuto microbico di ciascun capezzolo variò da un *minimum* di 20 colonie ad un *maximum* di 300 mila colonie batteriche per centimetro cubico di latte.

Si da notare però che questo *maximum* fu riscontrato fra le vacche appartenenti alle stalle esterne che erano governate con deficiente pulizia (v. più sotto al n. 8); invece il contenuto dei dotti galattofori delle 14 vacche dell'Istituto non superò la cifra di 85 mila colonie batteriche per centimetro cubico di latte.

3. In generale osservai una sensibile affinità, se non un'assoluta identità, nel contenuto microbico dei quattro capezzoli di una medesima mammella; in alcuni casi però taluno dei capezzoli dimostrò di contenere una flora particolare, cioè decisamente diversa per quantità (due casi) od anche per qualità (cinque casi) da quella degli altri capezzoli della medesima mammella.

4. Eccettuate sei vacche sulle quali ritornerò in seguito (v. n. 8), in tutte le altre sedici vacche esaminate la flora microbica dei dotti galattofori risultò costituita prevalentemente, e spesso anche esclusivamente, da una sorta di cocchi morfologicamente simili fra loro, così per la forma individuale, come per la forma delle colonie nelle piatte di gelatina. Sono cocchi di media grossezza (intorno a 1μ di diametro), talora alquanto ovali, aggruppati talora a grappolo, ma il più spesso a quattro o a due, assumendo soventi volte la figura di un chicco da caffè.

Nelle piatte di gelatina essi danno delle colonie rotonde, a contorni regolari, piuttosto piccole, di colore giallognolo più o meno intenso, sia profonde che superficiali (anaerobiosi facoltativa). Fisiologicamente invece questi cocchi presentano delle differenze, per cui se ne possono distinguere diversi tipi.

5. Lo studio particolareggiato istituito sopra 127 colonie isolate dai dotti galattofori di dieci vacche e seminate in cultura pura nei varî mezzi nutritivi, mi ha permesso di stabilire cinque *tipi principali* di tali cocchi, distinguendoli fra loro specialmente in base al comportamento in gelatina lattosata (al 4 %) e in latte.

Li designo col nome di « tipi » per non entrare qui nella questione se si tratti di altrettante specie o di semplici varietà. Ciò che posso dire fin da ora si è che i caratteri di ciascun tipo si mantengono costanti in tutte le prove che nel corso di un anno sono andato facendo e ripetendo, dapprima nel laboratorio di Berna e in seguito nel laboratorio di batteriologia della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano.

Quei tipi sono:

TIPO UNO. *Cocco pseudofondente; coagulante.* — Lo designo « pseudo-fondente », perchè esso infossa lentamente la gelatina lattosata, senza fonderla; cosicchè nelle culture a piatto le sue colonie, dopo qualche giorno di sviluppo, appaiono circondate da una zona scodelliforme di gelatina di cui esse occupano il fondo depresso. Toccando con l'ago di platino è facile persuadersi che la gelatina contenuta nella scodella non è liquefatta, e nemmeno rammollita, di guisa che la piatta, ancora dopo quindici giorni, conserva la propria consistenza e integrità e, osservata a luce radente, appare come faccettata.

Coagula il latte in 2-4 giorni a 37° C., con reazione acida, con espulsione di poco siero limpido, quasi incolore, senza peptonificazione successiva.

In brodo lattosato a 37° sviluppa discretamente in 24 ore, acidificandolo.

TIPO DUE. *Cocco a rapida e sproporzionata fusione limpida; coagulante.* — Nelle piatte in gelatina lattosata questo tipo forma delle colonie pressochè puntiformi (assai più piccole di quelle degli altri tipi), le quali si circondano rapidamente (talora ancor prima che la colonia si sia resa visibile) di un ampio alone di gelatina fusa *limpida*, cioè non invasa dalla parte sostanziale della colonia. Ne deriva una sproporzione fra le dimensioni della colonia e quelle della zona di fusione, che in progresso di tempo va accentuandosi, poichè mentre questa si allarga di molto, la colonia ingrossa di poco e anzichè espandersi nella scodella di liquefazione, cade in massa sul fondo di essa.

Coagula il latte in 24-48 ore a 37°, con reazione acida, con espulsione di abbondante siero limpido, giallognolo, e con successiva lenta peptonificazione, la quale però non è mai completa e lascia sempre una porzione di coagulo indigesto.

In brodo lattosato a 37° si sviluppa rigogliosamente in 24 ore, acidificandolo leggermente.

TIPO TRE. *Cocco a fusione torbida; coagulante.* — Le colonie sulle piatte in gelatina lattosata fondono piuttosto lentamente, intorbidando il liquido di fusione al pari dei più comuni batteri liquefacienti. È però da ricordare che talora qualche colonia tarda a fondere e ad espandersi nel liquido di fusione, così da assomigliare per qualche tempo, ad es. fino all'ottavo giorno, ad altri tipi, e segnatamente a quelli non fondenti o al tipo pseudofondente.

Coagula il latte in 4-5 giorni a 37° C., con reazione anfotera prevalentemente acida, e con successiva rapida peptonificazione, che trasforma completamente il coagulo in un liquido giallastro.

In brodo lattosato a 37° si sviluppa in 24-48 ore, ma non troppo rigogliosamente.

TIPO QUATTRO. *Cocco non fondente; coagulante.* — Le colonie sulle piatte in gelatina lattosata sono dapprima tutte eguali, ma dopo alcuni giorni assumono due aspetti diversi a seconda che sono profonde o superficiali; le profonde conservano il colore gialletto originario, le superficiali invece vanno lentamente sollevandosi sulla superficie della gelatina lattosata, così da sembrare piccole capocchiette di spillo e assumono una tinta bianchiccia. Non fondono la gelatina neppure dopo ventun giorni.

Coagula il latte a 37° con reazione acida, ma molto tardivamente, cioè verso il 15° giorno, e talora soltanto al 30° giorno; quasi nessuna espulsione di siero; nessuna peptonificazione.

In brodo lattosato a 37° si sviluppa abbondantemente in 24 ore, acidificandolo.

TIPO CINQUE. *Cocco non fondente; non coagulante.* Nelle culture a piatto è simile in tutto al tipo quattro.

In latte non coagula a 37° neppure dopo 53 giorni, e non ne altera la reazione anfotera primitiva, cosicchè il latte non coagula neppure coll'ebollizione.

In brodo lattosato a 37° si sviluppa in 24-48 ore, ma non troppo rigogliosamente e senza acidificarlo.

6. Circa la distribuzione di questi diversi tipi di cocchi nei singoli capezzoli, non ritengo possibile acquistare un criterio esatto in base alla semplice osservazione delle culture a piatto allestite coi campioni di latte. Imperocchè io ho potuto verificare che, soprattutto quando in queste piatte si sviluppava un numero rilevante di colonie, i caratteri dei singoli tipi erano bene spesso falsati, verosimilmente in causa dei disturbi reciproci derivanti alle manifestazioni vitali delle colonie dall'accumulo dei rispettivi prodotti di ricambio. Così è che più di una volta una colonia, che sulle piatte originarie sembrava non fondente, trasportata in cultura pura si palesò per pseudofondente o del tutto fondente; più frequenti poi occorsero gli scambi fra i primi tre tipi di colonie. Tant'è che per la differenziazione dei sopra descritti cinque tipi di cocchi, credetti necessario allestire delle piatte con culture pure di ciascun tipo e in modo che ciascuna piatta contenesse un piccolo numero di colonie. Aggiungasi poi che per la distinzione dei due tipi non fondenti (tipi quattro e cinque) è indispensabile il trapianto in latte.

Da quanto precede si capisce di leggieri che, ove io avessi voluto conoscere con precisione quali tipi si contenessero nei dotti galattofori di ciascun capezzolo, avrei dovuto isolare e studiare separatamente ciascuna delle colonie

sviluppatesi nelle piatte. Questo io feci solamente in qualche caso in cui il numero delle colonie sviluppatesi era esiguo, come accadde frequentemente nelle piatte allestite con latte diluito. Ma nella maggior parte dei casi mi limitai a trasportare in cultura pura quelle colonie che *apparivano* differenti sulle piatte originarie.

Pertanto, rinunciando ad emettere un giudizio sulla maggiore o minor diffusione di un tipo piuttosto che dell'altro, in base alle mie osservazioni mi credo autorizzato a dichiarare soltanto: 1°, che i tipi non fondenti apparvero più diffusi (non direi più numerosi) dei tipi fondenti la gelatina lattosata, per il fatto che furono trovati anche in alcuni capezzoli poveri di bacteri, dove non incontrai invece rappresentanti dei tipi fondenti; 2°, che sebbene nella maggior parte dei casi io abbia constatato rappresentanti di diversi tipi insieme mescolati, tuttavia ho l'impressione che nei singoli capezzoli e talora in tutti i capezzoli di una data mammella, uno dei tipi fosse in grande prevalenza sugli altri.

7. Accanto ai succitati tipi predominanti di cocchi, ho incontrato qua e là, solamente in taluno dei capezzoli e sempre in numero piuttosto esiguo, altre tre qualità di cocchi caratterizzati dalla proprietà di rendere alcalino il latte senza coagularlo nè alterarne le qualità esteriori, tutt'al più facendolo debolmente e lentamente ingiallire. Questi cocchi, di cui uno fonde e due non fondono la gelatina lattosata, formano sulle piatte delle colonie che si distinguono facilmente sia fra loro, sia da quelle dei tipi precedenti, laonde essi meritano di essere considerati senz'altro come specie a sè.

8. Solamente in 6 vacche ho trovato che la flora microbica dei dotti galattofori (eccettuato in qualche capezzolo) era rappresentata prevalentemente, e in una vacca anzi esclusivamente, da altre qualità di germi, e precisamente da uno streptococco non liquefacente che nelle piatte di gelatina forma coloniette minutissime, profonde (anaerobiosi), e che coagula il latte in 24-48 a 37° C. con reazione acida, quasi senza espulsione di siero e senza peptonificazione; insomma ha tutti i caratteri dei comuni *fermenti lattici*.

Questo bacterio si conteneva in quantità rilevantissima nei campioni di latte, raggiungendo la cifra di 300 mila colonie per centimetro cubico di latte, mentre il numero delle colonie dei soliti tipi di cocchi era piuttosto esiguo, e in un caso anzi era nullo. E d'uopo peraltro riconoscere che la copia di colonie di streptococchi era tale da riuscire di ostacolo allo sviluppo di colonie di altri germi sulle medesime piatte, quand'anche questi vi fossero stati presenti.

Ad ogni modo è degno di nota il fatto che le 6 vacche nelle quali fu trovato questo streptococco appartenevano tutte alle due stalle esterne, mentre esso mancava completamente nelle vacche appartenenti all'Istituto, che erano governate con maggior pulizia di quelle. Nelle altre due vacche delle stalle esterne si constatarono solamente colonie dei soliti tipi di cocchi.

B. Deduzioni.

I. Considerando:

a) che in tutte le vacche esaminate (eccetto una sola) si trovarono i succitati tipi di cocchi, i quali poi in 16 vacche su 22 rappresentavano la flora microbica predominante e spesso anche esclusiva dei dotti galattofori;

b) che le sei vacche nelle quali quei tipi di cocchi si mostrarono parzialmente o totalmente soppiantati dallo streptococco lattico, appartenevano a stalle tenute con deficiente pulizia;

parmi che dalle mie ricerche si possa dedurre che *la flora normale dei dotti galattofori delle vacche sia costituita essenzialmente dai sovradescritti tipi di cocchi*, fra i quali, sebbene non si trovino rappresentanti dei comuni fermenti lattici, ne esistono tuttavia alcuni (v. il tipo uno e ancor più il tipo due) capaci di alterare il latte colla medesima rapidità dei fermenti lattici propriamente detti.

Vero è che questi tipi rapidamente coagulanti non sono stati riscontrati in tutte le vacche esaminate; ma è vero altresì che in alcuni capezzoli essi si contenevano in quantità molto rilevanti; per cui fa d'uopo ritenere che la flora batterica normale dei dotti galattofori delle vacche non sia senza importanza per la lavorazione del latte; se e in quali casi essa possa riuscire di danno o di vantaggio per l'industria casearia, non è argomento di cui mi voglia occupare qui; vi ho già accennato in un precedente lavoro a proposito dei batteri acido-presamigeni contenuti nei dotti galattofori (¹), e intendo ritornarvi in altra occasione.

II. — I risultati delle mie esperienze danno anche modo di spiegare le opposte conclusioni a cui vennero i precedenti ricercatori.

Infatti: a) se pensiamo alla grande somiglianza ed ai facili scambi che ho fatto notare fra le colonie dei diversi tipi di cocchi sulle piatte di gelatina, non fa meraviglia che ad alcuni osservatori siano sfuggiti per l'appunto i tipi rapidamente alteranti il latte, per cui essi hanno potuto concludere « che la flora microbica dei dotti galattofori non è tale da alterare profondamente il latte ».

b) d'altra parte se si considera che in alcune vacche ho constatato in grande abbondanza uno streptococco avente tutti i caratteri dei comuni fermenti lattici, non fa meraviglia che altri osservatori abbiano potuto trovare nei dotti galattofori il *Bacillus acidi lactici*, prototipo dei fermenti lattici; che anzi quella constatazione lascia altresì adito alla possibilità che in casi eccezionali (poca pulizia, malattie pregresse ecc.), attecchiscano in quei dotti anche altri batteri capaci di produrre profonde alterazioni nel latte, pur essendo inoffensivi per le vacchine.

(¹) Gorini C., *Sui batteri acido-presamigeni del latte* (Rendiconti del Reale Istituto lombardo di scienze e lettere, dicembre 1901).

PERSONALE ACCADEMICO

All'Accademia giunse la dolorosa notizia della morte del Socio straniero RODOLFO VIRCHOW, mancato ai vivi il 5 settembre 1902; il defunto Socio faceva parte dell'Accademia sino dal 20 settembre 1887.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 4 agosto al 7 settembre 1902.

Abderhalden E. — Ueber den Einfluss des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes. München, 1902. 8°.

Bassani C. — Conclusioni delle prime ricerche sulla provenienza del terremoto di Firenze avvenuto il 18 maggio 1895. Torino, 1902. 8°.

Id. — Il primo futuro Congresso sismologico italiano ed i primi problemi sismici. Pavia, 1902. 8°.

Ferro y Zea E. — Sobre el Ferrocarril de Antioquia. Medellin, 1902. 16°.

Grujić S. — Das Wesen der Anziehung und Abstossung. Berlin, 1902. 8°.

Loria G. — Spezielle algebraische und transscendente ebene Kurven. Theorie und Geschichte. I, II. Leipzig, 1902. 8°.

Macchiati L. — Sulla fotosintesi fuori dell'organismo e sul suo primo prodotto. Napoli, 1902. 8°.

Memorie descrittive della Carta geologica d'Italia. Vol. XI. Il Montello. Roma, 1902. 8°.

Nery Vollu L. — Le Trigonométrie universelle. Rio de Janeiro, 1902. 8°.

Ricciardi L. — La coltivazione del tabacco indigeno. Napoli, 1902. 8°.

Sars G. O. — An account of the Crustacea of Norway. Vol. IV Copepoda. Calanoida, p. VII, VIII. Bergen, 1902. 8°.

V. C.